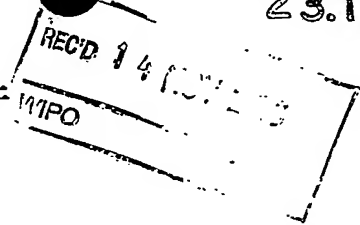


Rec'd PCT/PTO 25 APR 2005
PCT/JPO 03/13538
23.10.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 0 月 3 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 1 5 5 6 6
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 3 1 5 5 6 6]

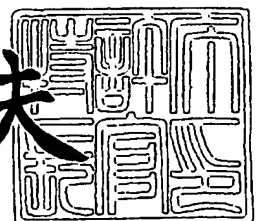
出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 8 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 0 3 9 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 312685F248

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G02B 1/00
G02F 1/13
C08L 1/12

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 川西 弘之

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100101719

【住所又は居所】 東京都港区西新橋 1 丁目 4 番 1 0 号 野口特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 野口 恭弘

【電話番号】 03-3519-7788

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 081571

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9909596

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セルロースアシレートフィルムの製造方法、光学補償フィルム、偏光板及び画像表示装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 セルロースアシレート、添加剤及び2種以上の有機溶媒を含有するセルロースアシレート溶液であって、この溶液からフィルムを形成する乾燥過程で変化する溶媒組成のうち、添加剤に対して溶解性の最も低い有機溶媒の混合溶媒中における重量組成比が最も高くなるときの溶媒組成を有する溶液への、25℃での添加剤の溶解性を $S1(25)$ （添加剤の固形分重量濃度）、乾燥前の溶媒組成の溶液への25℃での該添加剤の溶解性を $S0(25)$ （添加剤の固形分重量濃度）とした時に、

$$0 \leq S0(25) - S1(25) < 12.5 \quad \text{又は}$$

$$S1(25) / S0(25) \geq 0.5$$

であるセルロースアシレート溶液から製膜することを特徴とするセルロースアシレートフィルムの製造方法。

【請求項2】 セルロースアシレート、添加剤及び2種以上の有機溶媒を含有するセルロースアシレート溶液であって、この溶液からフィルムを形成する乾燥過程で変化する溶媒組成のうち、添加剤に対して溶解性の最も低い有機溶媒の混合溶媒中における重量組成比が最も高くなるときの溶媒組成を有する溶液への、20℃での添加剤の溶解性を $S1(20)$ （添加剤の固形分重量濃度）、乾燥前の溶媒組成の溶液への20℃での該添加剤の溶解性を $S0(20)$ （添加剤の固形分重量濃度）とした時に、

$$0 \leq S0(20) - S1(20) < 12.5 \quad \text{又は}$$

$$S1(20) / S0(20) \geq 0.5$$

であるセルロースアシレート溶液から製膜することを特徴とするセルロースアシレートフィルムの製造方法。

【請求項3】 セルロースアシレート、添加剤及び2種以上の有機溶媒を含有するセルロースアシレート溶液であって、この溶液からフィルムを形成する乾燥過程で変化する溶媒組成のうち、添加剤に対して溶解性の最も低い有機溶媒の

混合溶媒中における重量組成比が最も高くなる時の溶媒組成を有する溶液への、35℃での添加剤の溶解性をS1(35)(添加剤の固形分重量濃度)、乾燥前の溶媒組成の溶液への35℃での該添加剤の溶解性をS0(35)(添加剤の固形分重量濃度)とした時に、

$$0 \leq S0(35) - S1(35) < 12.5 \quad \text{又は}$$

$$S1(35) / S0(35) \geq 0.5$$

であるセルロースアシレート溶液から製膜することを特徴とするセルロースアシレートフィルムの製造方法。

【請求項4】 請求項1～3いずれか1つに記載のセルロースアシレート溶液を最外層にして流延するセルロースアシレートフィルムの製造方法。

【請求項5】 請求項1～4いずれか1つに記載のセルロースアシレート溶液から製膜することを特徴とする光学補償フィルム。

【請求項6】 該添加剤が少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物であって、該セルロースアセテート100質量部に対して、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物を0.01乃至20質量部含む請求項1～5いずれか1つに記載のセルロースアシレート溶液から製膜したことを特徴とする光学補償フィルム。

【請求項7】 請求項5又は6に記載の光学補償フィルムと偏光膜又は偏光板を積層したことを特徴とする偏光板。

【請求項8】 請求項5又は6に記載の光学補償フィルムまたは、請求項7に記載の偏光板を少なくとも1枚以上用いたことを特徴とする画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、セルロースアシレートフィルム、及びセルロースアシレートフィルムからなる光学補償フィルムの製造方法に関する。さらにこの製造方法で作製した光学補償フィルムおよびそれを適用した画像表示装置(反射型または半透過型液晶表示装置)に関する。

【0002】

【従来の技術】

セルロースアシレートフィルムは、その強靱性と難燃性、光学的等方性から各種の写真材料や光学材料に用いられている。セルロースアシレートフィルムは一般に溶剤キャスト法により製造される。溶剤キャスト法ではセルロースアシレートを溶媒中に溶解した溶液（ドープ）を支持体上に流延し、乾燥により溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。溶剤キャスト法では平面性に優れたフィルムを製造することができる。溶剤キャスト法では、ドープを支持体上へ流延してから、支持体上の成形フィルムを剥離するまでに要する時間を短縮して、製膜工程の生産性を向上させることが課題になっている。このため高濃度ドープを冷却ドラム上に流延することにより、流延後、剥ぎ取りまでの時間を短縮することが提案されている（例えば、特許文献1参照）。

【0003】

溶剤キャスト法に用いる溶媒は、単にセルロースアシレートを溶解するだけでなく、様々な要件を満たす必要がある。すなわち、平面性に優れ、厚みの均一なフィルムを経済的に効率良く製造するためには、適度な粘度とポリマー濃度を有する保存安定性に優れた溶液を調整する必要がある。ドープについては、ゲル化が容易であることや支持体からの剥離が容易であることも要求される。そのようなドープを調整するためには、溶媒の種類を選択が極めて重要である。溶媒については、蒸発が容易でフィルム中の残留量が少ないことも要求される。これらの理由から数種類の溶媒を混合させてセルロースアシレートを混合溶媒に溶解させる場合が多い。

【0004】

セルロースアシレートフィルムを光学補償シートとして使用する場合、光学的機能を付与する為に、機能性添加剤をセルロースアシレートフィルムに添加することがある。添加剤の重量％が少ない、或いは乾燥時の負荷が小さい場合には、機能性添加剤を添加することが可能であったが、所望の添加量が多い、或いは、乾燥負荷が大きい場合には、機能性添加剤がフィルム表面へ滲み出す（ブリードアウト、泣き出し）現象が発生した。泣き出しが発生すると、面状が汚れ、優れた面状のフィルムを得ることができない。また、製造工程を汚染し、連続した安

定製造が出来ないという問題が生じる。

【0005】

【特許文献1】

特公平5-17844号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、セルロースアシレートフィルム及びセルロースアシレートフィルムからなる光学補償フィルムの製造方法において、特に、光学補償フィルムの添加剤（可塑剤や紫外線吸収剤など）が、製造工程中、フィルム表面から析出するのを防ぎ、優れた面状のフィルムを生産性良く、効率的に提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明の目的は、下記（1）～（8）により達成された。

（1） セルロースアシレート、添加剤及び2種以上の有機溶媒を含有するセルロースアシレート溶液であって、この溶液からフィルムを形成する乾燥過程で変化する溶媒組成のうち、添加剤に対して溶解性の最も低い有機溶媒の混合溶媒中における重量組成比が最も高くなるときの溶媒組成を有する溶液への、25℃での添加剤の溶解性をS1（25）（添加剤の固形分重量濃度）、乾燥前の溶媒組成の溶液への25℃での該添加剤の溶解性をS0（25）（添加剤の固形分重量濃度）とした時に、

$$0 \leq S0(25) - S1(25) < 12.5 \quad \text{又は}$$

$$S1(25) / S0(25) \geq 0.5$$

であるセルロースアシレート溶液から製膜することを特徴とするセルロースアシレートフィルムの製造方法、

（2） セルロースアシレート、添加剤及び2種以上の有機溶媒を含有するセルロースアシレート溶液であって、この溶液からフィルムを形成する乾燥過程で変化する溶媒組成のうち、添加剤に対して溶解性の最も低い有機溶媒の混合溶媒中における重量組成比が最も高くなるときの溶媒組成を有する溶液への、20℃で

の添加剤の溶解性を $S1(20)$ （添加剤の固形分重量濃度）、乾燥前の溶媒組成の溶液への 20°C での該添加剤の溶解性を $S0(20)$ （添加剤の固形分重量濃度）とした時に、

$$0 \leq S0(20) - S1(20) < 12.5 \quad \text{又は}$$

$$S1(20) / S0(20) \geq 0.5$$

であるセルロースアシレート溶液から製膜することを特徴とするセルロースアシレートフィルムの製造方法、

(3) セルロースアシレート、添加剤及び2種以上の有機溶媒を含有するセルロースアシレート溶液であって、この溶液からフィルムを形成する乾燥過程で変化する溶媒組成のうち、添加剤に対して溶解性の最も低い有機溶媒の混合溶媒中における重量組成比が最も高くなる時の溶媒組成を有する溶液への、 35°C での添加剤の溶解性を $S1(35)$ （添加剤の固形分重量濃度）、乾燥前の溶媒組成の溶液への 35°C での該添加剤の溶解性を $S0(35)$ （添加剤の固形分重量濃度）とした時に、

$$0 \leq S0(35) - S1(35) < 12.5$$

$$S1(35) / S0(35) \geq 0.5$$

であるセルロースアシレート溶液から製膜することを特徴とするセルロースアシレートフィルムの製造方法、

(4) (1)～(3)いずれか1つに記載のセルロースアシレート溶液を最外層にして流延するセルロースアシレートフィルムの製造方法。

(5) (1)～(4)いずれか1つに記載のセルロースアシレート溶液から製膜することを特徴とする光学補償フィルム。

(6) 該添加剤が少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物であって、該セルロースアセテート100質量部に対して、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物を0.01乃至20質量部含む(1)～(5)いずれか1つに記載のセルロースアシレート溶液から製膜したことを特徴とする光学補償フィルム。

(7) (5)又は(6)に記載の光学補償フィルムと偏光膜又は偏光板を積層したことを特徴とする偏光板。

(8) (5) 又は (6) に記載の光学補償フィルムまたは、(7) に記載の偏光板を少なくとも 1 枚以上用いたことを特徴とする画像表示装置。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明者らは、鋭意研究の結果、いわゆる泣き出しはセルロースアシレートと少なくとも 2 種類以上の有機溶媒からなるセルロースアシレート溶液において、添加剤に対して溶解性の乏しい有機溶媒（以下、「貧溶媒」と略記する。）の比率が、乾燥中のドーブ、あるいはゲル中で増加することにより添加剤の溶解性が減少し泣出すことを見出し、この泣出しを防止できる溶媒の選択をすることにより、本発明を完成するに至った。

【0009】

(セルロースアシレート)

まず、本発明のセルロースアシレートフィルム及びその製造方法に使用されるセルロースアシレートについて詳細に記載する。本発明で使用するセルロースアシレートは本発明の効果を発現する限りにおいて特に限定されない。そして、本発明においては異なる 2 種類以上のセルロースアシレートを混合して用いても良い。しかし、その中でも好ましいセルロースアシレートは以下の素材を挙げることができる。すなわち、セルロースアシレートが、セルロースの水酸基への置換度について下記式 (I) ~ (III) の全てを満足するセルロースアシレートである。

$$(I) \quad 2.6 \leq SA + SB \leq 3.0$$

$$(II) \quad 2.0 \leq SA \leq 3.0$$

$$(III) \quad 0 \leq SB \leq 0.8$$

式中 SA 及び SB はセルロースの水酸基に置換されているアシル基の置換基を表し、SA はアセチル基の置換度、また SB は炭素原子数 3 ~ 22 のアシル基の置換度である。

【0010】

セルロースを構成する β -1, 4 結合しているグルコース単位は、2 位、3 位および 6 位に遊離の水酸基を有している。セルロースアシレートは、これらの水

酸基の一部または全部をアシル基によりエステル化した重合体（ポリマー）である。アシル置換度は、2位、3位および6位のそれぞれについて、セルロースがエステル化している割合（100%のエステル化は置換度1）を意味する。本発明では、水酸基のSAとSBの置換度の総和は、より好ましくは2.7～2.96であり、特に好ましくは2.80～2.95である。また、SBの置換度は好ましくは0～0.8であり、特に好ましくは0～0.6である。さらにSBはその28%以上が6位水酸基の置換基であるが、より好ましくは30%以上が6位水酸基の置換基であり、さらに好ましくは31%が、特に好ましくは32%以上が6位水酸基の置換基である。また更に、セルロースアシレートの6位のSAとSBの置換度の総和が0.8以上であり、さらに好ましくは0.85であり特に好ましくは0.90であるセルロースアシレートフィルムもあげることができる。

【0011】

本発明に用いられるセルロースアシレートの炭素数3～22のアシル基（SB）としては、脂肪族基でもアリール基でもよく特に限定されない。それらは、例えばセルロースのアルキルカルボニルエステル、アルケニルカルボニルエステルあるいは芳香族カルボニルエステル、芳香族アルキルカルボニルエステルなどであり、それぞれさらに置換された基を有していてもよい。これらの好ましいSBとしては、プロピオニル、ブタノイル、ケプタノイル、ヘキサノイル、オクタノイル、デカノイル、ドデカノイル、トリデカノイル、テトラデカノイル、ヘキサデカノイル、オクタデカノイル、iso-ブタノイル、t-ブタノイル、シクロヘキサンカルボニル、オレオイル、ベンゾイル、ナフチルカルボニル、シンナモイル基などを挙げることができる。これらの中でも、好ましいSBは、プロピオニル、ブタノイル、ドデカノイル、オクタデカノイル、t-ブタノイル、オレオイル、ベンゾイル、ナフチルカルボニル、シンナモイルなどである。

【0012】

本発明は、有機溶媒に可溶性の機能性添加剤（Re調整剤、可塑剤や紫外線吸収剤など）を含有する、好ましくは酢化度57.0%～62.5%のセルロースアセテートフィルムにおいて、乾燥条件によっては発生しやすくなる添加剤の滲

み出しを、溶液調整時の溶媒組成により改善したものである。以下に本発明の詳細についてセルロースアシレートとしてセルロースアセテートを代表例として説明する。しかしながら、本発明は広くセルロースアシレートの製造方法について適用できることは言うまでもない。

又、本発明において「添加剤」としては、機能性添加剤が好ましい。

【0013】

[セルロースアセレートフィルム]

本発明にはセルロースアセレートフィルムが好ましく使用され、具体的には酢化度が57.0%乃至62.5%であるセルロースアセテートを使用することが好ましい。特に酢化度が58.0%乃至62.0%であることが好ましい。

酢化度とは、セルロース単位質量当たりの結合酢酸量を意味する。酢化度は、アセチル化度の測定および計算をASTM:D-817-91（セルロースアセテート等の試験法に従い行なう。

【0014】

セルロースエステルの粘度平均重合度(DP)は、250以上であることが好ましく、290以上であることがさらに好ましい。

また、本発明に使用するセルロースアセテートは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる M_w/M_n (M_w は質量平均分子量、 M_n は数平均分子量)の分子量分布が狭いことが好ましい。具体的な M_w/M_n の値としては、1.0乃至1.7であることが好ましく、1.3乃至1.65であることがさらに好ましく、1.4乃至1.6であることが最も好ましい。

本発明において光透過率が80%以上であるセルロースアセレートフィルムを用いる事が好ましい。

本発明に使用するセルロースアセテートは、以降で述べるように光学特性を発現するための添加剤（レターデーション制御剤）、機械的物性を改良するための可塑剤、などの添加剤を主に含む。レターデーション制御剤は広義での紫外線吸収剤と定義するが、特に光学特性を発現する添加剤であるという意味の時には、レターデーション制御剤として表記する。

【0015】

このようなセルロースアシレート、機能性添加剤（可塑剤、UV吸収剤、レターデーション制御剤）を溶剤に溶解するが、本発明のセルロースアシレート溶液は以下の方法により達成できる。即ち本発明では、乾燥中の溶媒組成が変化することで、機能性添加剤の溶解性が減少し、系内で機能性添加剤が不安定化することで泣出す点を見出したことがポイントである。

【0016】

滲み出しを起こりにくくするためには、乾燥中の溶媒組成が変化する場合、添加剤単独の溶解性試験（温度平衡4日経時の結果）から推定される溶媒組成で、溶解度が高いほどよい。このようにすることにより、乾燥中に溶媒組成が変化しても、系内の添加剤が安定して存在することが可能となり、泣き出しを起こりにくくすることができる。

溶解性は、濃厚溶液（ドープ）調整時の溶媒組成、添加剤の種類、温度で調整できる。メチクロ、メタノールの組成を適当に調整することにより、乾燥中に溶媒組成が変化しても添加剤が溶剤中で安定して存在することができ、泣き出しを抑制することができる。

【0017】

[ヘイズ]

フィルムのヘイズは下記の式にしたがって算出され、ヘイズは2.0%以下が好ましく、1.0%以下がさらに好ましく、0.6%以下が最も好ましい。

ヘイズ(HZ) = 拡散(D) / 全透過率(T) × 100 (%)

【0018】

以上のような光学的性質を有するセルロースアセテートフィルムは、以下に述べる材料により製造することができる。

【0019】

レターデーション制御剤の分子量は、300乃至800であることが好ましい（国際特許出願公開WO00/65384号参照）。

【0020】

[セルロースアセテートフィルムの製造]

ソルベントキャスト法によりセルロースアセテートフィルムを製造することが

好ましい。ソルベントキャスト法では、ポリマー材料を有機溶媒に溶解した溶液（ドープ）を用いてフィルムを製造する。

本発明のセルロースアシレートフィルムの製造を、セルロースアセテートを例に具体的に説明する。

【0021】

（ハロゲン化炭化水素を含む混合溶媒）

本発明の製造方法は、塩素化炭化水素を含む混合溶媒にも、塩素化炭化水素を含まない混合溶媒にも適用できるが、塩素化炭化水素を含む混合溶媒に好ましく適用できる。

前者の混合溶媒としては、炭素原子数が3乃至12のエーテル、炭素原子数が3乃至12のケトン、炭素原子数が3乃至12のエステルおよび炭素原子数が1乃至6のハロゲン化炭化水素から選ばれる溶媒を含む混合溶媒であることが好ましい。エーテル、ケトンおよびエステルは、環状構造を有していてもよい。エーテル、ケトンおよびエステルの官能基（すなわち、 $-O-$ 、 $-CO-$ および $-COO-$ ）のいずれかを二つ以上有する化合物も、有機溶媒として用いることができる。有機溶媒は、アルコール性水酸基のような他の官能基を有していてもよい。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の場合、その炭素原子数は、いずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい。

【0022】

炭素原子数が3乃至12のエーテル類の例には、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネトールが含まれる。炭素原子数が3乃至12のケトン類の例には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノンおよびメチルシクロヘキサノンが含まれる。炭素原子数が3乃至12のエステル類の例には、エチルホルメート、プロピルホルメート、ペンチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテートおよびペンチルアセテートが含まれる。

【0023】

二種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、2-エトキシエチルアセテ-

ト、2-メトキシエタノールおよび2-ブトキシエタノールが含まれる。

ハロゲン化炭化水素の炭素原子数は、1または2であることが好ましく、1であることが最も好ましい。ハロゲン化炭化水素のハロゲンは、塩素であることが好ましい。ハロゲン化炭化水素の水素原子が、ハロゲンに置換されている割合は、25乃至75モル%であることが好ましく、30乃至70モル%であることがより好ましく、35乃至65モル%であることがさらに好ましく、40乃至60モル%であることが最も好ましい。メチレンクロリドが、代表的なハロゲン化炭化水素である。二種類以上の有機溶媒を混合して用いてもよい。

【0024】

(ハロゲン化炭化水素を含まない混合溶媒)

本発明に使用するセルロースアシレートの溶解には、塩素系炭化水素等のハロゲン化炭化水素を含まない混合溶媒を使用することもできる。このいわゆる非塩素系の混合有機溶媒については、いろいろな観点から選定されるが、好ましくは以下のとおりである。すなわち、本発明のセルロースアシレートの好ましい溶媒は、互いに異なる3種類以上の混合溶媒（第1の溶媒、第2の溶媒、及び第3の溶媒）であって、第1の溶媒が酢酸メチル、酢酸エチル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、アセトン、ジオキソラン、ジオキサンから選ばれる少なくとも一種またはそれらの混合液であり、第2の溶媒が炭素原子数が4～7のケトン類またはアセト酢酸エステルから選ばれ、第3の溶媒として炭素数が1～10のアルコールまたは炭化水素から選ばれ、より好ましくは炭素数1～8のアルコールである。なお第1の溶媒が、2種以上の溶媒の混合液である場合は、第2の溶媒がなくてもよい。第1の溶媒は、さらに好ましくは酢酸メチル、アセトン、蟻酸メチル、蟻酸エチルあるいはこれらの混合物であり、第2の溶媒は、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、アセチル酢酸メチルが好ましく、これらの混合液であってもよい。

【0025】

第3の溶媒であるアルコールの好ましくは、直鎖であっても分枝を有していても環状であってもよく、その中でも飽和脂肪族炭化水素であることが好ましい。アルコールの水酸基は、第一級～第三級のいずれであってもよい。アルコールの

例には、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、t-ブタノール、1-ペンタノール、2-メチル-2-ブタノールおよびシクロヘキサノールが含まれる。なおアルコールとしては、フッ素系アルコールも用いられる。例えば、2-フルオロエタノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノールなども挙げられる。さらに炭化水素は、直鎖であっても分岐を有していても環状であってもよい。芳香族炭化水素と脂肪族炭化水素のいずれも用いることができる。脂肪族炭化水素は、飽和であっても不飽和であってもよい。炭化水素の例には、シクロヘキサン、ヘキサン、ベンゼン、トルエンおよびキシレンが含まれる。これらの第3の溶媒であるアルコールおよび炭化水素は単独でもよいし2種類以上の混合物でもよく特に限定されない。第3の溶媒としては、好ましい具体的化合物は、アルコールとしてはメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、およびシクロヘキサノール、シクロヘキサン、ヘキサンを挙げることができ、特にはメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノールである。

【0026】

以上の3種類の混合溶媒は、第1の溶媒が20～95質量%、第2の溶媒が2～60質量%さらに第3の溶媒が2～30質量%の比率で含まれることが好ましく、さらに第1の溶媒が30～90質量%であり、第2の溶媒が3～50質量%、さらに第3のアルコールが3～25質量%含まれることが好ましい。また特に第1の溶媒が30～90質量%であり、第2の溶媒が3～30質量%、第3の溶媒がアルコールであり3～15質量%含まれることが好ましい。なお、第1の溶媒が混合液で第2の溶媒を用いない場合は、第1の溶媒が20～90質量%、第3の溶媒が5～30質量%の比率で含まれることが好ましく、さらに第1の溶媒が30～86質量%であり、さらに第3の溶媒が7～25質量%含まれることが好ましい。以上の本発明で用いられる非塩素系有機溶媒は、さらに詳細には発明協会公開技報（公技番号 2001-1745、2001年3月15日発行、発明協会）にて12頁～16頁に詳細に記載されている。

【0027】

一般的な方法でセルロースアセテート溶液を調製できる。一般的な方法とは、0℃以上の温度（常温または高温）で、処理することを意味する。溶液の調製は、通常のソルベントキャスト法におけるドーブの調製方法および装置を用いて実施することができる。なお、一般的な方法の場合は、有機溶媒としてハロゲン化炭化水素（特にメチレンクロリド）を用いることが好ましい。

セルロースアセテートの量は、得られる溶液中に10乃至40質量%含まれるように調整する。セルロースアセテートの量は、10乃至30質量%であることがさらに好ましい。有機溶媒（主溶媒）中には、後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。

溶液は、常温（0乃至40℃）でセルロースアセテートと有機溶媒とを攪拌することにより調製することができる。高濃度の溶液は、加圧および加熱条件下で攪拌してもよい。具体的には、セルロースアセテートと有機溶媒とを加圧容器に入れて密閉し、加圧下で溶媒の常温における沸点以上、かつ溶媒が沸騰しない範囲の温度に加熱しながら攪拌する。加熱温度は、通常は40℃以上であり、好ましくは60乃至200℃であり、さらに好ましくは80乃至110℃である。

【0028】

各成分は予め粗混合してから容器に入れてもよい。また、順次容器に投入してもよい。容器は攪拌できるように構成されている必要がある。窒素ガス等の不活性気体を注入して容器を加圧することができる。また、加熱による溶媒の蒸気圧の上昇を利用してもよい。あるいは、容器を密閉後、各成分を圧力下で添加してもよい。

【0029】

加熱する場合、容器の外部より加熱することが好ましい。例えば、ジャケットタイプの加熱装置を用いることができる。また、容器の外部にプレートヒーターを設け、配管して液体を循環させることにより容器全体を加熱することもできる。容器内部に攪拌翼を設けて、これを用いて攪拌することが好ましい。攪拌翼は、容器の壁付近に達する長さのものが好ましい。攪拌翼の末端には、容器の壁の液膜を更新するため、搔取翼を設けることが好ましい。

容器には、圧力計、温度計等の計器類を設置してもよい。容器内で各成分を溶

剤中に溶解する。調製したドープは冷却後容器から取り出すか、あるいは、取り出した後、熱交換器等を用いて冷却する。

【0030】

冷却溶解法により、溶液を調製することもできる。冷却溶解法では、通常の溶解方法では溶解させることが困難な有機溶媒中にもセルロースアセテートを溶解させることができる。セルロースアセテートの有機溶媒として、メチレンクロリドを用いるのが一般的である。しかしながら、メチレンクロリドは地球環境、作業環境上有害なため、使用しないことが望まれている。メチレンクロリドを用いない有機溶媒系では通常の溶解法では溶解させることが困難であり、その場合、冷却溶解法が有効である。なお、通常の溶解方法でセルロースアセテートを溶解できる溶媒であっても、冷却溶解法によると迅速に均一な溶液が得られるとの効果がある。

冷却溶解法では最初に、室温で有機溶媒中にセルロースアセテートを攪拌しながら徐々に添加する。

セルロースアセテートの量は、この混合物中に10乃至40質量%含まれるように調整することが好ましい。セルロースアセテートの量は、10乃至30質量%であることがさらに好ましい。さらに、混合物中には後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。

【0031】

次に、混合物を -100 乃至 -10°C （好ましくは -80 乃至 -10°C 、さらに好ましくは -50 乃至 -20°C 、最も好ましくは -50 乃至 -30°C ）に冷却する。冷却は、例えば、ドライアイス・メタノール浴（ -75°C ）や冷却したジエチレングリコール溶液（ -30 乃至 -20°C ）中で実施できる。このように冷却すると、セルロースアセテートと有機溶媒の混合物は固化する。

冷却速度は、 $4^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることが好ましく、 $8^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることがさらに好ましく、 $12^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることが最も好ましい。冷却速度は、速いほど好ましいが、 $10000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が理論的な上限であり、 $1000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が技術的な上限であり、そして $100^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が実用的な上限である。なお、冷却速度は、冷却を開始する時の温度と最終的な冷却温度との差を冷却を開始してから最

終的な冷却温度に達するまでの時間で割った値である。

【0032】

さらに、これを0乃至200℃（好ましくは0乃至150℃、さらに好ましくは0乃至120℃、最も好ましくは0乃至50℃）に加温すると、有機溶媒中にセルロースアセテートが溶解する。昇温は、室温中に放置するだけでもよく、温浴中で加温してもよい。

加温速度は、4℃/分以上であることが好ましく、8℃/分以上であることがさらに好ましく、12℃/分以上であることが最も好ましい。加温速度は、速いほど好ましいが、10,000℃/秒が理論的な上限であり、1,000℃/秒が技術的な上限であり、そして100℃/秒が実用的な上限である。なお、加温速度は、加温を開始する時の温度と最終的な加温温度との差を加温を開始してから最終的な加温温度に達するまでの時間で割った値である。

以上のようにして、均一な溶液が得られる。なお、溶解が不十分である場合は冷却、加温の操作を繰り返してもよい。溶解が充分であるかどうかは、目視により溶液の外観を観察するだけで判断することができる。

【0033】

冷却溶解法においては、冷却時の結露による水分混入を避けるため、密閉容器を用いることが望ましい。また、冷却加温操作において、冷却時に加圧し、加温時の減圧すると、溶解時間を短縮することができる。加圧および減圧を実施するためには、耐圧性容器を用いることが望ましい。

【0034】

なお、セルロースアセテート（酢化度：60.9%、粘度平均重合度：299）を冷却溶解法によりメチルアセテート中に溶解した20質量%の溶液は、示差走査熱量測定（DSC）によると、33℃近傍にゾル状態とゲル状態との疑似相転移点が存在し、この温度以下では均一なゲル状態となる。従って、この溶液は疑似相転移温度以上、ゲル相転移温度プラス10℃程度の温度で保持することが好ましい。ただし、この疑似相転移温度は、セルロースアセテートの酢化度、粘度平均重合度、溶液濃度や使用する有機溶媒により異なる。

【0035】

調製したセルロースアセテート溶液（ドープ）から、ソルベントキャスト法によりセルロースアセテートフィルムを製造する。

ドープは、ドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドープは、固形分量が18乃至35質量%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。ソルベントキャスト法における流延および乾燥方法については、発明協会公開技報（公技番号2001-1745、2001年3月15日発行、発明協会）にて25頁～30頁に詳細に記載され、流延（共流延を含む）、金属支持体、乾燥、剥離、延伸などに分類される。

【0036】

ドープは、表面温度が10℃以下のドラムまたはバンド上に流延することが好ましい。流延してから2秒以上風に当てて乾燥することが好ましい。得られたフィルムをドラムまたはバンドから剥ぎ取り、さらに100から160℃まで逐次温度を変えた高温風で乾燥して残留溶剤を蒸発させることもできる。また、流延時のドラムまたはバンドの表面温度においてドープがゲル化し、流延から剥ぎ取りまでの時間を短縮することが可能である（例えば、特許文献1参照）。

【0037】

また、調整したセルロースアセテート溶液（ドープ）を用いて1または2層以上の流延でフィルム化すべく、ソルベントキャスト法によりセルロースアセテートフィルムを作製してもよい。ドープは、ドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドープは、固形分量が10～40%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。

【0038】

セルロースアセテート溶液は、2層以上の複数のセルロースアセテート溶液を流延する場合、支持体の進行方向に間隔を置いて設けた複数の流延口からセルロースアセテートを含む溶液をそれぞれ流延させて積層させながらフィルムを作製してもよい（特開昭61-158414号公報、特開平1-122419号公報、特開平11-198285号公報参照）。

【0039】

また、2つの流延口からセルロースアセテート溶液を流延することによってもフィルム化することでもよい（特公昭60-27562号公報、特開昭61-94724号公報、特開平6-134933号公報参照）。

【0040】

また、高粘度セルロースアセテート溶液の流れを低粘度のセルロースアセテート溶液で包み込み、その高、低粘度のセルロースアセテート溶液を同時に押出すセルロースアセテートフィルム流延方法でもよい（特開昭56-162617号公報参照）。

【0041】

或いはまた2個の流延口を用いて、第一の流延口により支持体に成型したフィルムを剥ぎ取り、支持体面に接していた側に第二の流延を行なうことでより、フィルムを作製することでもよい（特公昭44-20235号公報参照）。

【0042】

流延するセルロースアセテート溶液は同一の溶液でもよいし、異なるセルロースアセテート溶液でもよく特に限定されない。複数のセルロースアセテート層に機能を持たせるために、その機能に応じたセルロースアセテート溶液を、それぞれの流延口から押出せばよい。

さらにこのセルロースアセテート溶液は、他の機能層（例えば、接着層、染料層、帯電防止層、アンチハレーション層、UV吸収層、偏光層など）を同時に流延することもできる。

【0043】

本発明の位相差膜は、セルロースアセテートフィルム上に共流延法または逐次流延法により、添加剤量の多い層（以下、「内層」と呼ぶ）の外側に、添加剤量の少ない層（以下、「外層」と呼ぶ）を積層して製造することができる。外層は片側のみ設けても構わないし、内層の両側に設けても構わない。

内層と外層のセルロースアセテートの種類は同じであっても構わないし、異なっても構わない。

外層の厚みは0.2乃至50 μm が好ましく、0.5乃至20 μm が更に好ま

しく、0.5乃至5 μm が特に好ましい。

流延するための装置は、共流延の場合は、内部合流ダイ、先端合流ダイ等があり、逐次流延の場合は、エクストルージョンダイ等がある。

【0044】

単層液では、必要なフィルム厚さにするためには高濃度で高粘度のセルロースアセテート溶液を押出すことが必要であり、その場合セルロースアセテート溶液の安定性が悪くて固形物が発生し、ブツ故障となったり、平面性が不良であったりして問題となることが多い。この解決として、複数のセルロースアセテート溶液を流延口から流延することにより、高粘度の溶液を同時に支持体上に押出すことができ、平面性も良化し優れた面状のフィルムが作製できるばかりでなく、濃厚なセルロースアセテート溶液を用いることで乾燥負荷の低減化が達成でき、フィルムの生産スピードを高めることができる。

【0045】

セルロースアセテートフィルムには、機械的物性を改良するため、または乾燥速度を向上するために、可塑剤を添加することができる。可塑剤としては、リン酸エステルまたはカルボン酸エステルが用いられる。リン酸エステルの例には、トリフェニルホスフェート (TPP) およびビスフェニルジフェニルホスフェート (BDP)、トリクレジルホスフェート (TCP) が含まれる。カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステルおよびクエン酸エステルが代表的である。フタル酸エステルの例には、ジメチルフタレート (DMP)、ジエチルフタレート (DEP)、ジブチルフタレート (DBP)、ジオクチルフタレート (DOP)、ジフェニルフタレート (DPP) およびジエチルヘキシルフタレート (DEHP) が含まれる。クエン酸エステルの例には、O-アセチルクエン酸トリエチル (OACTE) およびO-アセチルクエン酸トリブチル (OACTB) が含まれる。その他のカルボン酸エステルの例には、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、種々のトリメリット酸エステルが含まれる。フタル酸エステル系可塑剤 (DMP、DEP、DBP、DOP、DPP、DEHP) が好ましく用いられる。DEPおよびDPPが特に好ましい。

可塑剤の添加量は、セルロースエステルの量の0.1乃至25質量%であるこ

とが好ましく、1乃至20質量%であることがさらに好ましく、3乃至15質量%であることが最も好ましい。

【0046】

セルロースアセテートフィルムには、劣化防止剤（例、酸化防止剤、過酸化分解剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、酸捕獲剤、アミン）を添加してもよい（特開平3-199201号公報、特開平5-197073号公報、特開平6-107854号公報参照）。

【0047】

劣化防止剤の添加量は、調製する溶液（ドープ）の0.01乃至1質量%であることが好ましく、0.01乃至0.2質量%であることがさらに好ましい。添加量が0.01質量%未満であると、劣化防止剤の効果がほとんど認められない。添加量が1質量%を越えると、フィルム表面への劣化防止剤のブリードアウト（滲み出し）が認められる場合がある。特に好ましい劣化防止剤の例としては、ブチル化ヒドロキシトルエン（BHT）、トリベンジルアミン（TBA）を挙げることができる。

【0048】

セルロースアセテートフィルムには、製造時のハンドリング性向上のために、片面または両面にマット剤とポリマーを含有するマット層を設けてもよい。マット剤およびポリマーについては特開平10-44327号公報に記載の素材を好適に用いることができる。

マット剤はドープに混合して用いてもよい。

【0049】

また、セルロースアセテート溶液には、必要に応じて更に種々の添加剤を溶液の調製前から調製後のいずれの段階で添加してもよい。添加剤としては、紫外線吸収剤などの機能性添加剤の他に、シリカ、カオリン、タルク、ケイソウ土、石英、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、アルミナなどの無機微粒子、カルシウム、マグネシウムなどのアルカリ土類金属の塩などの熱安定剤、帯電防止剤、難燃剤、滑剤、油剤などが例示できる。

【0050】

さらに、剥離時の荷重を小さくするために剥離促進剤を添加してもよい。それらは、界面活性剤が有効でありリン酸系、スルホン酸系、カルボン酸系、ノニオン系、カチオン系など特に限定されない（特開昭61-243837号公報参照）

【0051】

[セルロースアセテートフィルムの表面処理]

セルロースアセテートフィルムには、表面処理を施してもよい。具体的方法としては、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、酸処理、アルカリ処理または紫外線照射処理を実施する。

フィルムの平面性を保持する観点から、これら処理においてセルロースアセテートフィルムの温度をT_g以下とすることが好ましい。

【0052】

偏光板の透明保護膜として使用する場合、偏光膜との接着性の観点から、酸処理またはアルカリ処理を実施することが特に好ましく、さらに好ましくはアルカリ処理である。

アルカリ処理では、フィルム表面をアルカリ溶液に浸漬した後、酸性溶液で中和し、水洗して乾燥するサイクルで行われることが好ましい。

【0053】

アルカリ溶液としては、水酸化カリウム溶液、水酸化ナトリウム溶液が挙げられ、水酸化イオンの規定濃度は0.1N乃至3.0Nであることが好ましく、0.5N乃至2.0Nであることがさらに好ましい。アルカリ溶液温度は、室温乃至90℃の範囲が好ましく、40℃乃至70℃がさらに好ましい。これらのアルカリ溶液は水溶液でも良く、有機溶剤でも良い。有機溶剤の場合、低級アルコールが好ましく、より好ましくは炭素数が1から5のアルコールあるいはグリコールであり、より好ましくはエタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコールである。さらに好ましくはiso-プロパノール、プロピレングリコールである。これらは混合して使用しても良い。さらに水や界面活性剤を添加しても良い。

好ましい例として下記溶液にアルカリを溶解したものを挙げることができる。

iso-プロパノール/プロピレングリコール/水 (70/15/15：体積比)

iso-プロパノール/水 (85/15：体積比)

iso-プロパノール/プロピレングリコール (85/15：体積比)

iso-プロパノール

これらのアルカリ溶液に浸漬しても良く、塗布（バー塗布、カーテン塗布等）しても良い。

【0054】

本発明では、セルロースアセテートフィルムとその上に設けられる層（接着層、配向膜、あるいは光学異方性層）との接着を改善するために、接着層（下塗り層）を設けてもよい（特開平7-333433号公報参照）。接着層の厚みは0.1乃至2 μ であることが好ましく、0.2 μ 乃至1 μ であることがさらに好ましい。

【0055】

本発明で作製されたセルロースアシレートの用途についてまず簡単に述べる。本発明の光学フィルムは特に偏光板保護フィルム用として有用である。偏光板保護フィルムとして用いる場合、偏光板の作製方法は特に限定されず、一般的な方法で作製することができる。得られたセルロースアシレートフィルムをアルカリ処理し、ポリビニルアルコールフィルムを沃素溶液中に浸漬延伸して作製した偏光子の両面に完全ケン化ポリビニルアルコール水溶液を用いて貼り合わせる方法がある。アルカリ処理の代わりに易接着加工を施してもよい（特開平6-94915号公報、特開平6-118232号公報参照）。

【0056】

保護フィルム処理面と偏光子を貼り合わせるのに使用される接着剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール等のポリビニルアルコール系接着剤や、ブチルアクリレート等のビニル系ラテックス等が挙げられる。

偏光板は偏光子及びその両面を保護する保護フィルムで構成されており、更に該偏光板の一方の面にプロテクトフィルムを、反対面にセパレートフィルムを貼合して構成される。プロテクトフィルム及びセパレートフィルムは偏光板出荷時、製品検査時等において偏光板を保護する目的で用いられる。この場合、プロテ

クトフィルムは、偏光板の表面を保護する目的で貼合され、偏光板を液晶板へ貼合する面の反対面側に用いられる。又、セパレートフィルムは液晶板へ貼合する接着層をカバーする目的で用いられ、偏光板を液晶板へ貼合する面側に用いられる。液晶表示装置には通常2枚の偏光板の間に液晶を含む基板が配置されているが、本発明の光学フィルムを適用した偏光板保護フィルムはどの部位に配置しても優れた表示性が得られる。特に液晶表示装置の表示側最表面の偏光板保護フィルムには透明ハードコート層、防眩層、反射防止層等が設けられるため、該偏光板保護フィルムをこの部分に用いることが得に好ましい。

【0057】

本発明のセルロースアシレートフィルムは、様々な用途で用いることができ、液晶表示装置の光学補償シートとして用いると特に効果がある。本発明のセルロースアシレートフィルムは、様々な表示モードの液晶セルに用いることができる。TN (Twisted Nematic)、IPS (In-Plane Switching)、FLC (Ferroelectric Liquid Crystal)、AFLC (Anti-ferroelectric Liquid Crystal)、OCB (Optically Compensatory Bend)、STN (Super Twisted Nematic)、VA (Vertically Aligned) およびHAN (Hybrid Aligned Nematic) のような様々な表示モードが提案されている。また、上記表示モードを配向分割した表示モードも提案されている。セルロースアシレートフィルムは、いずれの表示モードの液晶表示装置においても有効である。また、透過型、反射型、半透過型のいずれの液晶表示装置においても有効である。本発明のセルロースアシレートフィルムを、TNモードの液晶セルを有するTN型液晶表示装置の光学補償シートの支持体として用いてもよい。本発明のセルロースアシレートフィルムを、STNモードの液晶セルを有するSTN型液晶表示装置の光学補償シートの支持体として用いてもよい。一般的にSTN型液晶表示装置では、液晶セル中の棒状液晶性分子が $90 \sim 360$ 度の範囲にねじられており、棒状液晶性分子の屈折率異方性 (Δn) とセルギャップ (d) との積 ($\Delta n \times d$) が $300 \sim 1,500 \text{ nm}$ の範囲にある。STN型液晶表示装置

に用いる光学補償シートについては、特開 2000-105316 号公報に記載がある。本発明のセルロースアシレートフィルムは、VA モードの液晶セルを有する VA 型液晶表示装置の光学補償シートの支持体として特に有利に用いられる。本発明のセルロースアシレートフィルムは、OCB モードの液晶セルを有する OCB 型液晶表示装置あるいは HAN モードの液晶セルを有する HAN 型液晶表示装置の光学補償シートの支持体としても有利に用いられる。

【0058】

本発明のセルロースアシレートフィルムは、TN 型、STN 型、HAN 型、GH (Guest-Host) 型の反射型液晶表示装置の光学補償シートとしても有利に用いられる。これらの表示モードは古くから良く知られている。TN 型反射型液晶表示装置については、特開平 10-123478 号公報、WO 9848320 号、特許第 3022477 号公報に記載がある。

【0059】

反射型液晶表示装置に用いる光学補償シートについては、国際公開特許出願 WO 00/65384 号に記載がある。

本発明のセルロースアシレートフィルムは、ASM (Axially Symmetric Aligned Microcell) モードの液晶セルを有する ASM 型液晶表示装置の光学補償シートの支持体としても有利に用いられる。ASM モードの液晶セルは、セルの厚さが位置調整可能な樹脂スペーサーにより維持されているとの特徴がある。その他の性質は、TN モードの液晶セルと同様である。ASM モードの液晶セルと ASM 型液晶表示装置については、Kume et al., SID 98 Digest 1089 (1998) に記載がある。

【0060】

以上述べてきたこれらの詳細なセルロースアシレートフィルムの用途は発明協会公開技報 (公技番号 2001-1745、2001 年 3 月 15 日発行、発明協会) にて 45 頁～59 頁に詳細に記載されている。

【0061】

以下では本発明で用いた測定方法、評価試験法について説明する。

(溶解性試験)

機能性添加剤の溶解性は、下記のように行なった。

1. 50 cc のねじ口瓶に各濃度に調整した溶液を調整する。
2. 室温で静置状態で4日経時させた。このとき1日、4日経時で溶解性の結果が変わる場合があったので、平衡到達時間として、溶解性の判定は4日で実施した。
3. 同様にして、その他の温度(20℃、35℃)についても仕込みを行い、4日静置での溶解性を目視で確認した。

【0062】

(フィルムの物性評価)

・ガスクロマトグラフィ (GC)

乾燥中のドーブの溶剤組成変化は下記のようにして行なった。

1. ドーブをガラス板上に流延し、乾燥時間に合わせてサンプルをかきとる、或いは剥ぎ取り、予め用意した1,3-ジオキソラン 30 g のねじ口瓶に溶解させる。2～3時間振とうし十分に溶解させた後、溶媒が揮発しないようにするため測定するまで10～15時間程度冷蔵庫に保存する。
2. ジオキソラン溶液をガスクロマトグラフィにより成分分析する(予め各溶媒成分のピーク面積と濃度の標準校正曲線を作成しておく)。GCの測定条件の詳細は次の通り。

カラム: GASUKURO Puck54 3. 1 m × 3. 2 mm φ

流速: He 50 ml

ガス圧: 空気、水素 0. 5 kg f / cm²

昇温条件: 初期 160℃ 初期時間 0分 昇温速度 2℃/分

2段目温度 200℃ 2段目時間 0分 総計時間 20分

・ヘイズ測定

ヘイズ計(1001DP型、日本電色工業(株)製)を用いて測定した。

【0063】

【実施例】

(本発明1、本発明2、比較例)

以下に本発明の実施例を記載するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

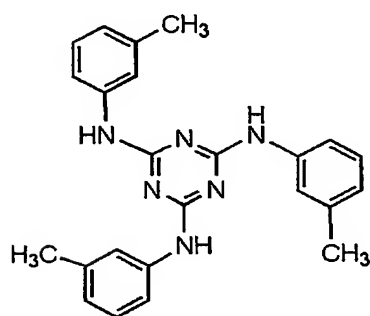
【0064】

(添加剤単独の溶解性)

化1及び化2に示す化合物をジクロロメタン、メタノールの混合溶媒に所定量秤量し、有機溶媒の混合比率が異なる混合溶液を作成し溶解性を検討したところ、25℃、20℃及び35℃の溶解性はそれぞれ図1、図2及び図3に示す通りであった。溶媒中のメタノール重量%が10重量%～30重量%に変化すると溶解性が大きく減少する(溶解限界の重量%が半分以下になる)ことが分かる。

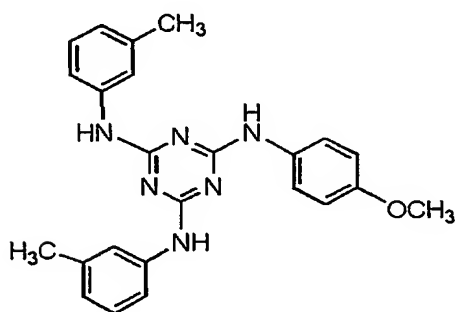
【0065】

【化1】



【0066】

【化2】



【0067】

20℃、35℃では化2に示す化合物の溶解性が優れていることが分かる。

【0068】

(乾燥中の溶媒組成変化：GC測定)

ドープをガラス板上に流延し、乾燥時間毎に逐次ドープをジオキソランが入ったサンプル瓶に採取、溶解させて、GCによりドープ乾燥中の溶媒組成変化を調べた(表1に記載)。

【0069】

【表1】

テスト		仕込み	乾燥時間							
			1分	2分	3分	4分	5分	6分	7分	8分
1	メチクロ	87	-	80	-	74	78	82	81	84
	メタノール	13		20		26	22	18	19	16
2	メチクロ	92	92	91	92	92	93	93	93	93
	メタノール	8	8	9	8	8	7	7	7	7

【0070】

仕込みドープのジクロロメタン、メタノールの重量組成比が87/13のものは乾燥途中でメタノール重量分率が極大値をとり(組成比は74/26)、メタノールの割合が大きくなっていることが分かった。図1及び図2で示したようにメタノールは添加剤(レターデーション制御剤)に対して溶解性が低い溶媒であり、乾燥中、メタノールは溶媒中の重量組成で50%以上(13重量%から26重量%へと)変化している。一方、ジクロロメタン、メタノールの重量組成比が92/8のものは、乾燥途中でメタノール重量分率は、同様に極大をとる(組成比は91/9)ものの、メタノールの割合は仕込み組成比に比べてほとんど変化していない。

【0071】

(セルロースアセテートフィルムの作製)

表2記載の組成でセルロースアセテート溶液を調製した。

【0072】

【表 2】

セルロースアセテート溶液組成	
セルロースアセテート(酢化度60.9%)	100.0重量部
トリフェニルホスフェート(可塑剤)	7.8
ビフェニルジフェニルホスフェート(可塑剤)	3.9
メチレンクロライド(第1溶媒)	534.9
メタノール(第2溶媒)	79.9
レターデーション制御剤	5.0
シリカ微粒子(20nm)	0.05

【0073】

本発明で添加するレターデーション制御剤は前記化1、化2と同一の化合物を用いた。

【0074】

得られたドープを、製膜バンド上に流延し、80℃で7分間乾燥させた。乾燥後の溶剤残留量は、レターデーション制御剤の種類に依らず、35質量%であった。セルロースアセテートフィルムをバンドから剥離し、100℃で10分間乾燥し140℃で20分間乾燥させ、セルロースアセテートフィルムを得た。バンド上の乾燥風量は最大(5m/秒)で行なった。

図1～図3に示した添加剤単独の混合溶媒への溶解性と前記で得られたフィルムの泣出しの結果を表3に示す。

【0075】

【表 3】

温度 [°C]	レターデーション 制御剤	溶媒組成 (ジクロ/メタ)		差 S0-S1	比 S1/S0	泣き出し
		87/13	74/26			
		S0	S1			
25	化1	37.5	17.5	20	0.467	×
	化2	27.5	17.5	10	0.636	○
20	化1	27.5	12.5	15	0.455	×
	化2	27.5	17.5	10	0.636	○
35	化1	27.5	12.5	15	0.455	×
	化2	32.5	22.5	10	0.692	○

【0076】

メチレンクロライド/メタノールの仕込み組成比が87/13の混合溶媒へのレターデーション制御剤の溶解性（溶解限界の固形分重量濃度は溶解する限界濃度C1、溶解しなかった限界濃度C2とした時に、 $(C1+C2)/2$ で算出した）S0、乾燥中に溶媒組成が変化し、最もメタノール重量分率が大い74/26へのレターデーション制御剤の溶解性をS1とした。溶解性を調べたときの温度を括弧内の数字で表している。

初期溶媒組成比が87/13のとき、化1はS0-S1で示される溶解性の差が、25℃、20℃、35℃のどの温度でも15wt%以上あり、また溶解性の比S1/S0が0.5未満であり、化2に比べて溶解性の差S0-S1、溶解性の比S1/S0ともに変化が大きく、化1は仕込み組成比87/13のドープでは乾燥中に安定して存在することができず、フィルム表面に泣出している。

つまり、乾燥中に溶媒組成が変化することで、添加剤（レターデーション制御剤）のドープへの溶解性（S0-S1とかS1/S0などで代表）が減少し、添加剤が系内に安定に存在することが出来ずに製膜工程中に泣出すことが分かった。

【0077】

乾燥中にレターデーション制御剤の溶解性が変化しないようにするため、初期の溶媒組成をジクロロメタン/メタノール=92/8とした。

表4記載の組成でセルロースアセテート溶液（ドープ）を調整した。

【0078】

【表4】

セルロースアセテート溶液組成	
セルロースアセテート(酢化度60.9%)	100.0重量部
トリフェニルホスフェート(可塑剤)	7.8
ビフェニルジフェニルホスフェート(可塑剤)	3.9
メチレンクロライド(第1溶媒)	565.6
メタノール(第2溶媒)	49.2
レターデーション制御剤	5.0
シリカ微粒子(20nm)	0.05

【0079】

レターデーション制御剤は、化1又は化2いずれかを用いて調製した。

得られたドープを、製膜バンド上に流延し、80℃で7分間乾燥させた。乾燥後の溶剤残留量は、レターデーション制御剤の種類に依らず、35質量%であった。セルロースアセテートフィルムをバンドから剥離し、100℃で10分間乾燥し140℃で20分間乾燥させ、セルロースアセテートフィルムを得た。バンド上の乾燥風量は最大（5m/秒）で行なった。

図1～図3に示したレターデーション制御剤単独の混合溶媒への溶解性と前記で得られたフィルムの泣出しの結果を表5に示す。

【0080】

【表 5】

温度 [°C]	レターデーション 制御剤	溶媒組成 (マイクロ/メ)		差 S0-S1	比 S1/S0	泣き出し
		92/8	91/9			
		S0	S1			
25	化1	37.5	37.5	0	1.000	○
	化2	32.5	32.5	0	1.000	○
20	化1	27.5	27.5	0	1.000	○
	化2	32.5	32.5	0	1.000	○
35	化1	27.5	27.5	0	1.000	○
	化2	32.5	32.5	0	1.000	○

×：泣き出す、○：泣き出さず

【0081】

初期溶媒組成比が92/8のドーブは表1、表5に示したように、乾燥中においてもその溶媒組成がほとんど変化しないため、化1、化2に示した化合物のどちらに対しても溶解性の差 (S0-S1)、溶解性の比 (S1/S0) は略同じであり、レターデーション制御剤はドーブ乾燥過程の系内で安定して存在することが可能となり、泣き出さずに面状の良好なフィルムを得ることができた。本発明と比較例を表6にまとめた。

【0082】

【表 6】

	ドーブ	レターデーション制御剤	溶媒組成 (ジクロロメタン/メタノール)	乾燥途中の溶媒組成 変化でメタノール組成が最も高いとき	泣き出し
本発明1	表2	化2	87/13	74/26	○
比較例1	表2	化1	87/13	74/26	×
本発明2	表4	化1	92/8	91/9	○
本発明3	表4	化2	92/8	91/9	○

【0083】

本発明のフィルムはいずれも10nm以下の良好なレターデーションを示した

。さらに、これらのフィルムを製膜工程中の乾燥工程中にオンラインで、あるいはその後オフラインで100℃～130℃にて5%～30%MD、TD延伸した。これらは延伸倍率に比例して20nm～160nmのレターデーションを発現させることができた。ヘイズも測定したが、本発明のセルロースアシレートフィルムはいずれも0.5%以下であった。このようにして得られたセルロースアセテートフィルムを特開平10-48420実施例1に記載の液晶表示装置、特開平9-26572実施例1に記載のディスコティック液晶分子を含む光学的異方性層、ポリビニルアルコールを塗布した配向膜、特開2000-154261の図10～15に記載のOCB型液晶表示装置に用いたところ良好な性能が得られた。

【0084】

以上のように本発明では乾燥中の溶媒組成がメタノールリッチな方向に変化することで、レターデーション制御剤の溶解性が減少し、フィルム表面に泣き出しを見出し、このような泣き出しを防止することのできる溶媒組成を選択したことがポイントである。そのため、溶媒組成変化が添加剤の溶解性にとって、極力不利に働かないようにすることが重要である。溶媒組成がほとんど変化しない溶媒組成を見出し、泣き出しを改善した。

【0085】

【発明の効果】

本発明により、機能性添加剤のフィルム表面へのしみ出しを抑えることができ、優れた面状のフィルムを連続して安定製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 レターデーション制御剤（化1、化2）のジクロロメタン、メタノール混合溶媒への25℃での溶解性を示す図である。

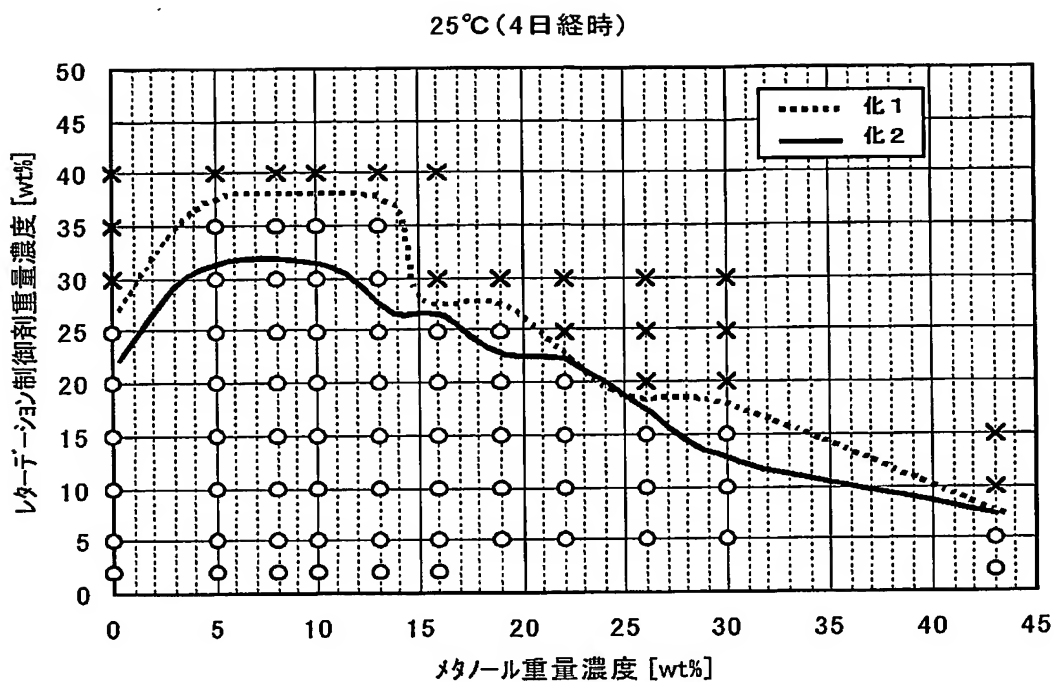
【図2】 レターデーション制御剤（化1、化2）のジクロロメタン、メタノール混合溶媒への20℃での溶解性を示す図である。

【図3】 レターデーション制御剤（化1、化2）のジクロロメタン、メタノール混合溶媒への35℃での溶解性を示す図である。

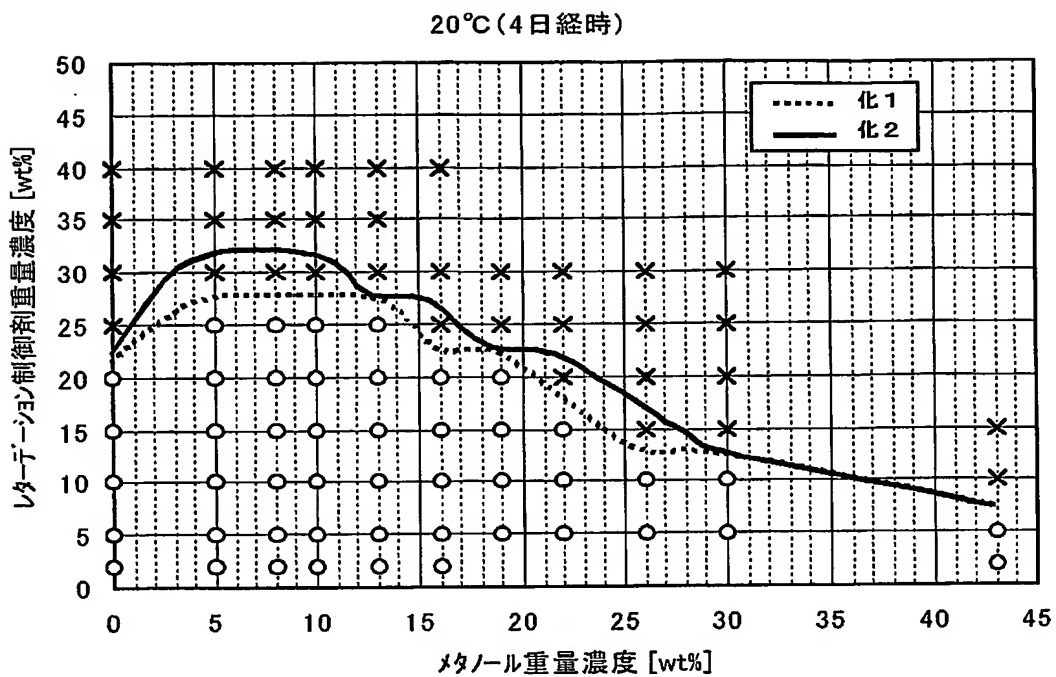
【書類名】

図面

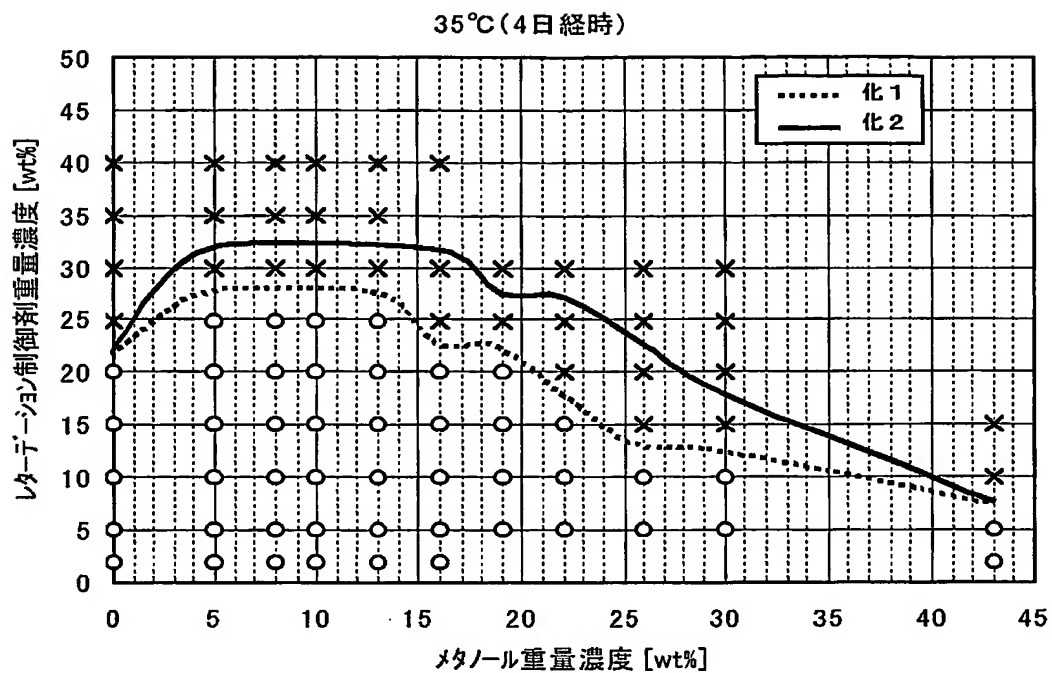
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 添加剤がフィルム表面から析出するのを防ぎ、優れた面状のフィルムを効率的に生産できるセルロースアシレートフィルムの製造方法を提供すること。

【解決手段】 セルロースアシレート、添加剤及び2種以上の有機溶媒を含有するセルロースアシレート溶液であって、この溶液からフィルムを形成する乾燥過程で変化する溶媒組成のうち、添加剤に対して溶解性の最も低い有機溶媒の混合溶媒中における重量組成比が最も高くなる時の溶媒組成を有する溶液への、25℃での添加剤の溶解性をS1(25)(添加剤の固形分重量濃度)、乾燥前の溶媒組成の溶液への25℃での該添加剤の溶解性をS0(25)(添加剤の固形分重量濃度)とした時に、

$$0 \leq S0(25) - S1(25) < 12.5 \quad \text{又は}$$

$$S1(25) / S0(25) \geq 0.5$$

であるセルロースアシレート溶液から製膜することを特徴とするセルロースアシレートフィルムの製造方法。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 1 5 5 6 6
受付番号	5 0 2 0 1 6 3 9 0 9 6
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 4 年 1 0 月 3 1 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年10月30日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 1 5 5 6 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社